

539,935

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESEN (WIPO-PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE AUSSENDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056899 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 12/00, 12/26, 12/30, 12/32, 12/40, 12/42, C08K 5/3492, D06M 15/00, D21H 17/51

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014452

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 61 805.4 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): AMI - AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): JOCHAM, Daniel [AT/AT]; Bethlehemstrasse 50, A-4020 Linz (AT). RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering (AT).

(74) Anwalt: GROSS, Felix; c/o Patentanwälte, Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SYNTHETIC MATERIAL DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: KUNSTSTOFFDISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to synthetic material dispersions consisting of (a) an aqueous phase of solutions of hydrophilic melamine resin precondensates and a latent hardening catalyst in water or in mixtures of water and alcohols C₁-C₆, (b) an organic nanophasse in the form of nanometric droplets and/or nanoparticles derived from 70-99 % of the melamine resin precondensates which are insoluble in water and etherifieds and contain hardening acid catalysts and acid impermeability agents, (c) dispersion agents at a concentration of 1-10 mass % in relation to the total mass of the melamine resin precondensates. The ratio between the hydrophilic melamine resin precondensates and the water and etherifieds-insoluble melamine resin precondensates ranges from 10:1 to 1:10, the water content in the inventive synthetic material dispersions ranging from 8 and 50 mass %. Said synthetic material dispersions are used for producing flat coated products which are externally used in the form of laminates, of coated flat carrying materials or moulded coated bodies for construction or for sports and recreation.

(57) Zusammenfassung: Kunststoffdispersionen aus (a): einer wässrigen Phase aus Lösungen von hydrophilen Melaminharzvorkondensaten und latenten Härtungskatalysatoren in Wasser oder in Mischungen aus Wasser und C₁-C₆-Alkoholen und (b): einer organischen Nanophase in Form von Nanotröpfchen und/oder Nanopartikeln aus 70 bis 99 Masse % wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensaten, die saure Härtungskatalysatoren und Hydrophobierungsmittel enthalten und (c): Dispergatoren in einer Konzentration von 1 bis 10 Masse %, bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate, wobei in den Kunststoffdispersionen das Verhältnis hydrophile Melaminharzvorkondensate zu wasserunlöslichen veretherte Melaminharz-vorkondensate 10 : 1 bis 1 : 10 und der Wassergehalt der Kunststoff-dispersionen 8 bis 50 Masse % ist. Die Kunststoffdispersionen sind zur Herstellung beschichteter Flächengebilde für den Außeneinsatz in Form von Laminaten, Schichtpressstoffen, beschichteten flächigen Trägermaterialien oder beschichteten Formkörpern bei Anwendungen im Bauwesen sowie im Sport- und Freizeitsektor geeignet.

WO 2004/056899 A1

Kunststoffdispersionen

Die Erfindung betrifft Kunststoffdispersionen zur Herstellung von mit hydrophoben Oberflächen ausgerüsteten hydrophilen Flächengebildnen oder hydrophilen Formkörpern.

Der Einsatz von Lösungen von Melaminharz-Vorkondensaten oder partiell veretherten Melaminharz-Vorkondensaten in Wasser oder Alkohol-Wasser-Mischungen als Beschichtungs- oder Imprägniermittel für hydrophile Flächengebilde ist bekannt (EP 0 686 665 A2; DE 44 20 013 A1).

Von Nachteil bei den mit üblichen Melaminharzlösungen imprägnierten hydrophilen Flächengebildnen wie Papier oder Pappe ist deren geringe Bewitterungsresistenz im Außeneinsatz, da Wasser ungehindert in die imprägnierte Oberflächenschicht eindiffundieren kann und eine Rissbildung in der Oberflächenschicht auslösen kann.

Bekannte Verfahren zur Verbesserung der Bewitterungsresistenz von Melaminharz-imprägnierten hydrophilen Flächengebildnen ist die zusätzliche Beschichtung der imprägnierten Flächengebilde mit einer hydrophoben Deckschicht aus Polyvinylfluorid (US 3 676 290 A), Polyacrylaten (DE 33 29 679 C1; EP 0 824 560 A1; US 3 841 956 A; DE 36 30 315 A1), ungesättigten Polyester (EP 0 824 560 A1) oder Ethylen-Propylen-Kautschuk (EP 0 206 832 A1). Die Kompatibilität dieser hydrophoben Deckschichten mit der darunter liegenden hydrophilen Schicht ist jedoch begrenzt, so dass bei mechanischer Beanspruchung eine Schichtenablösung auftreten kann.

Weiterhin sind Melaminharzdispersionen bekannt, die vollständig oder partiell ausgehärtete Melaminharzpartikel enthalten. Nach US 3 945 980 A wird ein Aminharzvorkondensat bis zur Überschreitung seiner Wasserverträglichkeitsgrenze unter Zusatz von Polyvinylalkohol verdünnt und sauer ausgehärtet. US 5 344 704 A beschreibt Dispersionen von ausgehärteten vermahlenen Melaminharzpartikeln in Wasser oder Melaminharzlösungen. Nanoskalige Dispersionen und hydrophobe Oberflächen lassen sich mit diesen Dispersionen jedoch nicht erzielen.

Aufgabe der Erfindung sind Kunststoffdispersionen zur Herstellung von mit hydrophoben Oberflächen ausgerüsteten hydrophilen Flächengebilden oder hydrophilen Formkörpern.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass mit hydrophoben Oberflächen ausgerüstete hydrophile Flächengebilde oder hydrophile Formkörper durch Beschichtung von hydrophilen Flächengebilden oder hydrophilen Formkörpern mit Aminoplastdispersionen, die hydrophobe und hydrophile Melaminharzkomponenten sowie Hydrophobierungsmittel enthalten, hergestellt werden können.

Die erfinderische Aufgabe wurde durch Kunststoffdispersionen gelöst, die erfindungsgemäß aus

- a) einer wässrigen Phase aus Lösungen von hydrophilen Melaminharzvorkondensaten und latenten Härtungskatalysatoren in Wasser oder in Mischungen aus Wasser und C₁-C₆-Alkoholen und
- b) einer organischen Nanophase in Form von Nanotröpfchen und/oder Nanopartikeln aus 70 bis 99 Masse% wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensaten, die saure Härtungskatalysatoren und Hydrophobierungsmittel enthalten und
- c) Dispergatoren in einer Konzentration von 1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate bestehen,
wobei in den Kunststoffdispersionen das Verhältnis hydrophile Melaminharzvorkondensate zu wasserunlösliche veretherte Melaminharzvorkondensate 10 : 1 bis 1 : 10 und der Wassergehalt der Kunststoffdispersionen 8 bis 50 Masse% ist.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßigen Kunststoffdispersionen 0,1 bis 5 Masse% Pigmente und/oder 0,1 bis 5 Masse% Flammenschutzmittel jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate.

Beispiele für geeignete Pigmente, die in den erfindungsgemäßigen Kunststoffdispersionen enthalten sein können, sind Eisenoxid, Estergruppen-

enthaltende Isoindolinpigmente, Anthracenfluoreszenzfarbstoffe, Carbazoldioxazin und Delta-Indanthron-Blaupigment.

Beispiele für geeignete Flammschutzmittel, die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen enthalten sein können, sind Ammoniumpolyphosphat, Melamincyanurat und Zinkborat.

Beispiele für die Melaminharzvorkondensate in der wässrigen und in der organischen Nanophase sind Melaminharzvorkondensate, die als Aldehydkomponenten Formaldehyd, Acetaldehyd und/oder Trimethylolacetaldehyd, und als Melaminkomponenten neben Melamin ebenfalls Acetoguanamin und/oder Benzoguanamin, enthalten können.

Bevorzugt sind die Melaminharzvorkondensate in der wässrigen Phase und in der organischen Nanophase der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen Melaminharzvorkondensate auf Basis von Melamin und Formaldehyd.

Bevorzugt beträgt die Konzentration der Härtungskatalysatoren sowohl in den hydrophilen als auch in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten 0,05 bis 3 Masse%, bezogen auf die Melaminharzvorkondensate.

Weiters bevorzugt ist es, wenn in den hydrophilen Melaminharzvorkondensaten das Molverhältnis Aldehydkomponente / Melaminkomponente 1,6 : 1 bis 4,5 : 1 ist und wenn die Konzentration der hydrophilen Melaminharzvorkondensate in der wässrigen Phase 10 bis 50 Masse% beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die hydrophilen Melaminharzvorkondensate partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherte Melaminharzvorkondensate und/oder nicht veretherte Melaminharzvorkondensate und beträgt das Mischungsverhältnis in den Mischungen aus Wasser und C₁-C₆-Alkoholen 95 : 5 bis 5 : 95.

Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Anteil der nicht mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten Hydroxygruppen der partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten

Melaminharzvorkondensate 5 bis 75 Mol%, bezogen auf die Summe von Hydroxygruppen und C₁-C₄-Alkoxygruppen in den partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten Melaminharzvorkondensaten, beträgt.

Beispiele für partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherte Melaminharzvorkondensate sind Vorkondensate, die 2,4-Bis(methoxymethylamino)-6-hydroxymethylamino-1,3,5-triazin, 2-Butoxymethylamino-4,6-dihydroxymethylamino-1,3,5-triazin oder 2-Ethoxymethylamino-4-methoxymethylamino-6-hydroxymethyamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente im Gemisch mit deren höhermolekularen Oligomeren enthalten.

Beispiele für nicht veretherte Melaminharzvorkondensate sind Vorkondensate, die 2,4,6-Tris(hydroxymethylamino)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(hydroxymethylamino)-6-amino-1,3,5-triazin oder 2,4-Bis(hydroxymethylamino)-6-(dihydroxymethyl)imino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente im Gemisch mit deren höhermolekularen Oligomeren enthalten.

Weiters bevorzugt sind Kunststoffdispersionen, bei welchen die wässrige Phase 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die hydrophilen Melaminharzvorkondensate, weitere wasserlösliche Polymere und/oder wasserlösliche mehrwertige Alkohole mit Molmassen von 62 bis 5000 enthält.

Bevorzugt sind die weiteren wasserlöslichen Polymere in der wässrigen Phase der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen Hydroxyalkyl(meth)acrylat-Copolymere, Polyhydroxyester, Polyvinylalkohol, Polypropylenoxide, Polycaprolacton und/oder Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere.

Beispiele für Hydroxyalkyl(meth)acrylat-Copolymere als weitere wasserlösliche Polymere in der wässrigen Phase der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen sind Hydroxy-ethylacrylat-Methylmethacrylat-Copolyere und Acrylamid-Hydroxybutylacrylat-Copolymere.

Beispiele für Polyhydroxyester als weitere wasserlösliche Polymere in der wässrigen Phase der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen sind

Polyhydroxyester auf Basis Phthalsäureanhydrid und Glycerin und Polyhydroxyester auf Basis Maleinsäureanhydrid und Pentaerythrit.

Beispiele für wasserlösliche mehrwertige Alkohole mit Molmassen von 62 bis 5000, die in der wässrigen Phase der Kunststoffdispersionen enthalten sein können, sind Ethylen-glycol, Tripropylenglycol, Hexandiol, Pentaerythrit, Sorbit, Polyethylenglycole und Polytetrahydrofurane.

Bevorzugt sind Kunststoffdispersionen, bei welchen die wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensate in der organischen Nanophase mit C₁-C₄-Alkoholen, C₂-C₂₀-Diolen und/ oder Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 250 bis 5000 vollständig veretherte und/oder mit C₅-C₁₈-Alkoholen, C₂-C₂₀-Diolen und/oder Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 250 bis 5000 partiell veretherte Melaminharzvorkondensate sind.

Beispiele für die in der organischen Nanophase als wasserunlösliche veretherte Melaminharzvorkondensate bevorzugt enthaltenen mit C₁-C₄-Alkoholen vollständig veretherten Melaminharzvorkondensate sind Vorkondensate, die 2,4,6-Tris(methoxymethylamino)-1,3,5-triazin, 4,6-Bis(ethoxymethylamino)-2-butoxymethylamino-1,3,5-triazin oder 2,4,6-Tris(dimethoxymethylimino)-1,3,5-triazin als Hauptkomponente im Gemisch mit deren höhermolekularen Oligomeren enthalten.

Beispiele für die in der organischen Nanophase als wasserunlösliche veretherte Melaminharzvorkondensate bevorzugt enthaltenen mit C₅-C₁₈-Alkoholen partiell veretherten Melaminharzvorkondensate sind Vorkondensate, die 2,4-Bis(Dodecyloxymethylamino)-6-hydroxymethylamino-1,3,5-triazin, 2-Stearyloxymethylamino-4,6-dihydroxymethylamino-1,3,5-triazin oder 2-Octyloxymethylamino-4-hexyloxymethylamino-6-hydroxymethyamino-1,3,5-triazin als Hauptkomponente im Gemisch mit deren höhermolekularen Oligomeren enthalten.

Beispiele für C₂-C₂₀-Diolkomponenten, die in den vollständig oder partiell mit C₂-C₂₀-Diolen veretherten wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten enthalten

sein können, sind Ethylenglycol, Diglycol, Octandiol und Dian-Ethylenoxid-Addukte.

Beispiele für Polyalkylenoxidkomponenten mit Molmassen von 250 bis 5000, die in den vollständig oder partiell mit Polyalkylenoxiden veretherten wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten enthalten sein können, sind Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere oder Polytetrahydrofurane.

Vorteilhaft sind Kunststoffdispersionen, bei welchen in den wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensaten das Molverhältnis Aldehydkomponente / Melaminkomponente 3 : 1 bis 6 : 1 ist und der mittlere Durchmesser der Nanotröpfchen oder Nanopartikel 50 bis 300 nm beträgt.

Bevorzugt enthält die organische Nanophase 0,1 bis 2 Masse%, Stabilisatoren, 1 bis 20 Masse% wasserunlösliche mehrwertige Alkohole mit Molmassen von 134 bis 5000 und/oder 1 bis 30 Masse% Schichtsilikate, jeweils bezogen auf die wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensate.

Beispiele für geeignete Stabilisatoren, die in der organischen Nanophase enthalten sein können, sind UV-Stabilisatoren wie 2-(2-Hydroxy-3-tert.butyl-5-methylphenyl)benztriazol, 2,4-Dihydroxybenzophenon, Sebacinsäure-bis[2,2,6,6-tetramethyl-1-(octyloxy)-4-piperidi-nyl]ester oder Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)sebacat und/oder Antioxidantien wie Octadecyl-3-(3', 5'-di-tert.butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat.

Beispiele für wasserunlösliche mehrwertige Alkohole mit Molmassen von 134 bis 5000, die in der organischen Nanophase enthalten sein können, sind Octandiol, Dodecandiol, Octadecandiol und Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für geeignete Schichtsilikate, die in der organischen Nanophase enthalten sein können, sind Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revidit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit,

Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermi-culit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorphlogopite und/ oder synthetische Smectite.

Die Hydrophobierungsmittel, die in der organischen Nanophase enthalten sind, sind bevorzugt 30 bis 1 Masse% organische Siliciumverbindungen vom Typ Organosilanole, Organosiloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Aminoendgruppen- oder Hydroxyendgruppen-terminierte Polyorganosiloxane; Oberflächenfluorierte SiO₂-Nanopartikel, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Imidgruppen enthaltenden Copolymeren von ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden.

Beispiele für Aminoendgruppen- oder Hydroxyendgruppen-terminierte Polyorganosiloxane als Hydrophobierungsmittel sind Aminopropyl-terminierte Polydimethylsiloxane oder Hydroxybutyl-terminierte Polydimethylsiloxane mit Molmassen von 1000 bis 6000.

Beispiele für Organosilanole als Hydrophobierungsmittel sind Trimethylsilanol, Diethylsilanol, Triisopropylsilanol und Triphenylsilanol.

Beispiele für Organosiloxane sind Tetramethyldisiloxandiol oder Tetraphenyldisiloxandiol.

Beispiele für Organosilane sind Tetraphenylsilan, Vinyltrimethoxysilan und Tetradodecyl-silan.

Beispiele für Organoaminosilane sind Triethylaminosilan und Triphenylaminosilan.

Beispiele für Oberflächen-fluorierte SiO₂-Nanopartikel sind pyrogene Kieselsäuren mit mittleren Teilchendurchmessern im Bereich von 5 bis 30 nm, die durch Umsetzung mit fluorierten Kohlenwasserstoffen modifiziert sind.

Geeignete Imidgruppen enthaltende Copolymeren von ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden sind Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, die mit Aminen wie Octylamin, Diglycolamin oder Ethanolamin imidisiert sind.

Vorteilhafterweise werden in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als Dispergatoren nichtionogene Dispergatoren oder Mischungen aus 50 bis 99 Masse% nichtionogenen und 1 bis 50 Masse% anionischen Dispergatoren eingesetzt.

Bevorzugt werden in den Kunststoffdispersionen als Dispergatoren veretherte Melaminharzoligomere mit Molmassen von 2000 bis 30000 eingesetzt.

Besonders vorteilhaft sind mit Polyethylenglykolen mit Molmassen von 1000 bis 8000 und/oder C1-C12 monoalkylveretherten Polyethylenglykolen mit Molmassen von 1000 bis 8500 und C1-C10 Alkoholen veretherte Melaminharzoligomere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt dabei das Molverhältnis Polyethylenglykol / C1-C10-Alkohol 1 : 10 bis 2 : 1 und das Molverhältnis Melamin / Formaldehyd / Veretherungskalkohol 1 : 2,8 : 2,5 bis 1 : 4,5 : 3,5.

Diese veretherten Melaminharzoligomere besitzen einen hydrophilen und einen hydrophoben Rest. Aus diesem Grund können sie wie ein Dispergator wirken. Der Vorteil gegenüber der Verwendung von herkömmlichen Dispergatoren ist, dass die Melaminharzoligomeren in Flächengebilde kovalent und somit dauerhaft eingebunden werden.

Die hydrophilen Flächengebilde sind bevorzugt Lamine, Schichtpressstoffe oder einlagige flächige Trägermaterialien auf Basis von Cellulose und/oder polaren Kunststoffen vom Typ Polyamid, Polyester, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol, bevorzugt Papier.

Die hydrophilen Formkörper sind bevorzugt Holzerzeugnisse, oder durch thermoplastische Verarbeitung von polaren Kunststoffen vom Typ Polyamid, Polyester, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol oder durch Verarbeitung von Blends aus 55 bis 90 Masse% Holz und 45 bis 10 Masse% thermoplastischen und/oder duroplastischen Kunststoffen hergestellte Halbzeuge oder Formstoffe.

Beispiele für hydrophile Formkörper sind durch spanende Bearbeitung hergestellte Holzprofile oder gedrechselte Holzgegenstände, oder durch Spritzguss oder

Profilextrusion hergestellte Erzeugnisse aus Polyamid oder Polyethylenterephthalat wie Verkleidungselemente, Abdeckungen oder Rundprofile.

Beispiele für thermoplastische Kunststoffe, die in den hydrophilen Formkörpern aus Blends aus 55 bis 90 Masse% Holz und 45 bis 10 Masse% thermoplastischen Kunststoffen enthalten sein können, sind Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyamid-6 Polymethylmethacrylat, Poly-2,6-dimethylphenylenoxid und Polybutylenterephthalat.

Beispiele für duroplastische Kunststoffe, die in den hydrophilen Formkörpern aus Blends aus 55 bis 90 Masse% Holz und 45 bis 10 Masse% duroplastischen Kunststoffen enthalten sein können, sind Phenolharze, Harnstoffharze und ungesättigte Polyesterharze.

Die in der wässrigen Phase der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen enthaltenen latenten Härtungskatalysatoren sind bevorzugt Ammoniumsalze, insbesondere Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und/oder Ammoniumrhodanid; C₁-C₄-Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, insbesondere Methylammoniumphthalat, Methylammoniummaleinat und/oder das Methylaminsalz der Naphthalinsulfonsäure; und/oder Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Oxalsäure und/oder Phthalsäure, insbesondere Diethylphosphat, Oxalsäure-dimethylester und/oder Phthalsäuredimethylester.

Bevorzugt sind in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als saure Härtungskatalysatoren - bei einem Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 blockierte Sulfonsäuren, aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren, Alkalosalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure, C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren, Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren, Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren, Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-

C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, (Meth)acrylsäure-Copolyere und/oder Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder

- bei einem Molverhältnis über 4 : 1 starke Säuren, bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Di-nonylnaphthalinsulfonsäure und/oder Dinonylnaphthalindisulfonsäure, enthalten.

Beispiele für blockierte Sulfonsäuren als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Benzilmonoxim-tosylat, α -Cyclohexylsulfonyloxy-iminophenylessigsäureethylester, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -(4-Nitrobenzol-sulfonyloxyimino)benzylcyanid, 2-Nitrobenzylsulfonat und 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-ennitril.

Beispiele für aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für Alkalosalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Beispiele für C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/ Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

Beispiele für Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Melaminformiat, Melamincitrat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

Beispiele für Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Malein-säureanhydrid, Mono-C₁-C₁₈-alkylmaleate wie Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearylmaleat oder Maleinsäuremono-C₁-C₁₈-alkyl-amide wie Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonoctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

Beispiele für Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C₃-C₈- α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermisschungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

Beispiele für Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten, die ein Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 besitzen, sind Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-p-toluolsulfonat.

Besonders bevorzugt sind Kunststoffdispersionen, welche als nichtionogene Dispergatoren Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, mit C₈-C₁₈-Alkoholen

monoveretherte Poly(C₂-C₄-alkylen)oxide, Ester mehrwertiger Alkohole mit C₈-C₁₈-Carbonsäuren, C₂-C₄-Alkylenoxidaddukte an C₈-C₁₈-Fettalkohole und/oder Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine, C₈-C₂₀-Vinylaromaten, C₄-C₂₁-Acrylsäureester und/oder C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, die mit Aminogruppen-terminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden imidisiert wurden, enthalten.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als nichtionogene Dispergatoren enthaltenen mit C₈-C₁₈-Alkoholen monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)-oxide mit Molmassen von 400 bis 6000 sind Polyethylenglycolmonostearylether und Polyethylenglycolmonododecylether.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als nichtionogene Dispergatoren enthaltenen Ester mehrwertiger Alkohole mit C₈-C₁₈-Carbonsäuren sind Sorbitanfettsäureester und Polyethylenglycolglycerylstearat.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als nichtionogene Dispergatoren enthaltenen C₂-C₄-Alkylenoxidaddukte an C₈-C₁₈-Fettalkohole sind oxethylierte Fettalkohole und oxethylierte Oxoalkohole.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als nichtionogene Dispergatoren enthaltenen Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbon-säureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine, C₈-C₂₀-Vinylaromaten, C₄-C₂₁-Acrylsäureester und/oder C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, die mit Amino-terminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden imidisiert wurden, sind mit α-Amino-terminierten Polyethylenoxyden imidisierte Maleinsäureanhydrid-Styren-Copolymere oder Maleinsäureanhydrid-α-Methylstyren-Butylacrylat-Copolymere.

Beispiele für anionischen Dispergatoren in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen sind Alkylsulfate, oxethylierte Alkylsulfate, Ethersulfate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate und Alkylnaphthalinsulfonate.

Bevorzugt werden als anionischen Dispergatoren in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen Alkalalisalze von (Meth)acrylsäure-Copolymeren, Salze von oxethylierten C₆-C₁₈-Alkylphenol-Sulfaten und/oder Alkali- und/oder Ammoniumsalze von C₈-C₁₈-Carbonsäuren und/oder C₈-C₁₈-Alkylsulfonaten.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als anionische Dispergatoren gegebenenfalls enthaltenen Salze von oxethylierten C₆-C₁₈-Alkylphenol-Sulfaten sind oxethyliertes Natrium-p-nonylphenolsulfat und oxethyliertes Natrium-p-dodecylphenolsulfat.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen als anionische Dispergatoren gegebenenfalls enthaltenen Alkali- und/oder Ammoniumsalzen von C₈-C₁₈-Carbonsäuren sind Natriumoleat und Ammoniumpalmitat.

Die Kunststoffdispersionen für die Herstellung von mit hydrophoben Oberflächen ausgerüsteten hydrophilen Flächengebilden oder hydrophilen Formkörpern werden nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe Gemische aus hydrophilen Melaminharzvorkondensaten, wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten und Hydrophobierungsmitteln als hochviskose Flüssigkeiten oder Schmelzen bei 50 bis 130°C und Verweilzeiten von 2 bis 15 min homogenisiert werden und
- in der zweiten Verfahrensstufe die Mischungen bei hohen Schergeschwindigkeiten und Verweilzeiten von 3 min bis 15 min in 8,7 bis 100 Masse%, bezogen auf die Summe der Melaminharzvorkondensate, Wasser, das 0,5 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe der Melaminharzvorkondensate, Dispergatoren enthält, eingetragen werden und die Dispersionen unter weiterem Rühren bei niedrigen Schergeschwindigkeiten auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei nach der Abkühlung auf Raumtemperatur latente Härter und saure Härtungskatalysatoren zugesetzt werden.

Dabei ist es bevorzugt, wenn das Wasser in der zweiten Verfahrensstufe 1 bis 25 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate, C₃-C₆-

Alkohole als Dispergierhilfsmittel und/oder wasserlösliche Polymere und/oder wasserlösliche mehrwertige Alkohole enthält und auf Temperaturen bis 90 °C temperiert ist und wenn nach der Abkühlung auf Raumtemperatur Pigmente und/oder Flammenschutzmittel zugesetzt werden.

Ein zweites Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen ist ein Mehrstufenverfahren, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe wasserunlösliche Melaminharzvorkondensate als hochviskose Flüssigkeiten oder Schmelzen bei 50 bis 130°C bei hohen Schergeschwindigkeiten und Verweilzeiten von 3 min bis 15 min in 8,7 bis 100 Masse%, bezogen auf die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate, Wasser, das 0,5 bis 10 Masse%, bezogen auf die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate, Dispergatoren enthält, eingetragen werden und die Dispersionen unter weiterem Rühren bei niedrigen Schergeschwindigkeiten auf Raumtemperatur abgekühlt werden und
- in der zweiten Verfahrensstufe zur wässrigen Dispersion der wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate hydrophile Melaminharzvorkondensate als Lösungen zugesetzt und homogenisiert werden, wobei den wässrigen Lösungen latente Härter und saure Härtungskatalysatoren zugesetzt werden.

Dabei ist es bevorzugt, wenn die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate in der ersten Verfahrensstufe und/oder die wässrigen Lösungen der zweiten Verfahrensstufe bis zu 30 Masse% Hydrophobierungsmittel enthalten und das Wasser in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 25 Masse%, bezogen auf die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate, C₃-C₆-Alkohole als Dispergierhilfsmittel und/oder wasserlösliche Polymere und/oder wasserlösliche mehrwertige Alkohole enthält und auf Temperaturen bis 90 °C temperiert ist und wenn den wässrigen Lösungen der zweiten Verfahrensstufe Pigmente und/oder Flammenschutzmittel zugesetzt werden.

Bei einem weiteren Mehrstufenverfahren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen werden

- in der ersten Verfahrensstufe mit C1-C10-Alkoholen veretherte Melaminharze in Gegenwart oder in Abwesenheit von sauren Härtungskatalysatoren mit Polyethylenglykolen mit Molmassen von 500 bis 8000 bei Temperaturen von 50 bis 165 °C zu veretherten Melaminharzoligomeren umgesetzt,
- in der zweiten Verfahrensstufe bei Temperaturen von 60 bis 200°C Mischungen aus 15 bis 40 Masse% veretherten Melaminharzoligomeren und 85 bis 60 Masse% mit C1-C10-Alkoholen veretherten Melaminharzen mit Molekulargewichten von 300 bis 800 bei hohem Schergefälle in Wasser, das auf 20 bis 80°C vortemperiert ist, eingetragen, wobei 0 bis 8 Masse% Hydrophobierungsmittel in der zweiten Verfahrensstufe der Schmelze aus veretherten Melaminharzoligomeren und mit C1-C10-Alkoholen veretherten Melaminharzen und/oder der wässrigen Phase zugesetzt werden, und
- in der dritten Verfahrensstufe 10 bis 40 Masse% hydrophile Melaminharzvorkondensate in Form einer 30 bis 70% igen wässrigen Lösung mit 90 bis 60 Gew% der Mischung aus Melaminharzoligomeren und veretherten Melaminharzen der zweiten Verfahrensstufe gemischt.

Als Dispergatoraggregate mit hoher Scherwirkung sind für alle drei Verfahrensvarianten Inline-Dispergatoren mit Kreislaufführung, Rührreaktoren mit Hochleistungsdispergatoren für Rührgeschwindigkeiten bis 25000 U/min oder Ultraschalldispergatoren geeignet.

Erfundungsgemäß sind weiterhin mit hydrophoben Oberflächen ausgerüstete hydrophile Flächengebilde oder hydrophile Formkörper, die unter Verwendung der vorbeschriebenen Kunststoffdispersionen hergestellt werden.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Kunststoffdispersionen auf die hydrophilen Flächengebilde kann nach üblichen Auftragsverfahren wie Walzauftrag, Rakelauftrag, Wirbelbettlackierung, Tauchlackierung, Streich- und

Spritzverfahren und elektrostatisches Spritzen erfolgen. Günstige Trocknungs- und Härtungstemperaturen liegen im Bereich von 100 bis 220°C.

Beim Auftragungs- und Trocknungsvorgang erfolgt eine weitgehende Anreicherung der organischen Nanophase an der Beschichtungsoberfläche, so dass die Beschichtungsoberfläche nach der Trocknung und Aushärtung nahezu ausschließlich aus vernetzten Melaminharzen auf Basis der wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensate besteht. Die auf den hydrophilen Flächengebildern oder hydrophilen Formkörpern erzeugte hydrophobe Oberflächenschicht besitzt eine hohe Haftfestigkeit auf den hydrophilen Flächengebildern, da sie beim Vernetzungsvorgang mit den in den hydrophilen Flächengebildern sorbierten Melaminharzen auf Basis der hydrophilen Melaminharzvorkondensate chemisch verknüpft wird.

Bevorzugt beträgt die Dicke der hydrophoben Oberflächen der mit hydrophoben Oberflächen ausgerüstete hydrophilen Flächengebilde oder hydrophilen Formkörper 1 bis 40 µm.

Geringe Schichtdicken der hydrophoben Oberflächen auf den hydrophilen Flächengebildern oder hydrophilen Formkörpern bewirken bei rauen Oberflächen eine gute Verklebbarkeit der Erzeugnisse und eine hinreichende Wasserdampfpermeabilität.

Bei der Erzeugung der hydrophoben Oberflächen auf den hydrophilen Flächengebildern, ausgenommen Lamine, oder hydrophilen Formkörpern werden die Kunststoffdispersionen bevorzugt nach Vorwärmung der hydrophilen Flächengebilde oder hydrophilen Formkörper auf 50 bis 95°C durch Aufsprühen aufgebracht, und die mit den Kunststoffdispersionen imprägnierten Flächengebilde oder Formkörper werden bei 100 bis 145°C getrocknet und ausgehärtet. Von besonderem Vorteil ist es, Trocknung und Aushärtung durch Infrarotbestrahlung der imprägnierten Flächengebilde oder Formkörper vorzunehmen.

Bei der Herstellung von Lamine auf Basis von mit hydrophoben Oberflächen beschichteten hydrophilen Flächengebildern erfolgt die Aushärtung bevorzugt nach

der üblichen Presstechnologie bei Drücken von 30 bis 150 bar und Temperaturen im Bereich von 140 bis 170°C

Bei Formkörpern wie Profilen, die durch Extrusion von Blends aus 55 bis 90 Masse% Holz und 45 bis 10 Masse% thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoffen, oder polaren Kunststoffen vom Typ Polyamid, Polyester, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol hergestellt werden, ist es von Vorteil, für die Erzeugung der hydrophoben Oberflächen die Kunststoffdispersionen auf das Profil direkt nach der Extruderdüse aufzusprühen.

Bevorzugte Einsatzgebiete der mit Kunststoffdispersionen beschichteten Flächengebilde oder Formkörper sind Anwendungen im Bauwesen, insbesondere als Fassadenelemente, sowie im Sport- und Freizeitsektor, bei denen eine verbesserte Bewitterungsresistenz und Verklebbarkeit gefordert werden.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert :

Beispiel 1

In einem 2,5 l Rührreaktor werden 330 g eines mit Methanol teilveretherten hydrophilen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1, das 30 g Isobutanol enthält, als hydrophiles Melaminharzvorkondensat, unter Zusatz von 100 g eines imidisierten Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymers (Molverhältnis Styren/Maleinsäureanhydrid 2 : 1, imidisiert mit einer Mischung aus 70 Mol% Octylamin und 30 Mol% Diglycolamin) als Hydrophobierungsmit-tel, bei 120°C aufgeschmolzen und homogenisiert. In die dünnflüssige Schmelze werden innerhalb von 20 min bei 100°C 600 g eines wasserunlöslichen Melaminharz-Vorkondensats, das 2,4,6-Tris(methoxy-methylamino)-1,3,5-triazin als Hauptkomponente im Gemisch mit den entsprechenden höhermolekularen Oligomeren enthält, dosiert und homogenisiert.

Die erhaltene homogene Schmelze wird innerhalb von 15 min in einem 2,5 l - Rührreaktor mit Hochgeschwindigkeitsdispergator (Ultra-Turrax, Fa.

Janke&Kunkel, Staufen), der 990 g Wasser und 18 g einer 75:25 Dispergatormischung aus einem oxethylierten C₁₆-C₁₈-Alkoholgemisch (80 Mol Ethylenoxid/Mol Alkohol) und einem oxethylierten Natrium-pnonylphenol-sulfat (Ethylenoxidanteil 23 Gew.%) bei 70°C enthält, dispergiert, und nach Abkühlung der Emulsion auf 35°C werden 100 g Butanol als Dispergierhilfsmittel, 1,2 g Methylammoniumphthalat als latenter Härter und 8 g Monostearylmaleat als saurer Härtungskatalysator, zugesetzt.

Die mit einem Teilchengrössendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengrösse der Nanophase in der Dispersion beträgt 130 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 98 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,9 Masse % besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 56 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 45 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 155°C 180 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 102 grd.

Wird im Vergleichsversuch das mit Methanol teilveretherte hydrophile Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1) nach Zusatz von 1 Masse%, bezogen auf das Vorkondensat, Methylammoniumphthalat als latenter Härter auf die Dekorpapieroberfläche aufgetragen, so ergibt die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der

Melaminharzvorkondensate von 75 Mol%. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,9 Masse% und Laminierung mit Kraftpapier beträgt der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Oberfläche des unter analogen Bedingungen hergestellten Laminats 69 grd.

Beispiel 2

In einem 2,5 l Rührreaktor wird eine Mischung aus 250 g eines mit Methanol teilveretherten hydrophilen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, Molverhältnis Melamin/ Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1, das 30 g Isobutanol enthält, unter Zusatz von 75 g eines imidisierten Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymers (Molverhältnis Styren/Maleinsäureanhydrid 2,6 : 1, imidisiert mit einer Mischung aus 60 Mol% Octylamin und 40 Mol% Ethanolamin) als Hydrophobierungsmittel, bei 95°C aufgeschmolzen und homogenisiert. In die dünnflüssige Schmelze werden innerhalb von 15 min bei 95°C 500 g eines wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensats, das als Hauptkomponente Bis-2,4(dodecyloxy-methylamino)-6-hydroxymethylamino-1,3,5-triazin im Gemisch mit höhermolekularen Oligomeren enthält, dosiert und homogenisiert.

Die erhaltene homogene Schmelze wird innerhalb von 15 min in einem 2,5 l - Rührreaktor mit Hochgeschwindigkeitsdispergator (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), der 950 g Wasser und 24 g eines oxethylierten Cetylalkohol-Stearylalkohol-Gemisches (27 Mol Ethylenoxid/Mol Alkohol, Molmasse rd. 1450) bei 30°C enthält, dispergiert, und nach Abkühlung der Emulsion auf 20°C werden 80 g Isobutanol als Dispergierhilfsmittel, 3 g Ammoniumoxalat als latenter Härter und 5,4 g Acetoguanaminbutyrat als saurer Härtungskatalysator zugesetzt.

Die mit einem Teilchengrößendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengröße der Nanophase in der Dispersion beträgt 55 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapier-oberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen

der Melaminharzvorkondensate von 70 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 6,1 Masse% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 59 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 45 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 155°C 180 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 102 grd.

Wird im Vergleichsversuch ein mit Methanol teilverethertes hydrophiles Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/ Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1, das 30 g Isobutanol enthält, nach Zusatz von 1 Masse%, bezogen auf das Vorkondensat, Ammoniumoxalat als latenter Härter, auf die Dekorpapieroberfläche aufgetragen, so ergibt die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 51 Mol%. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,9 Masse% und Laminierung mit Kraftpapier beträgt der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Oberfläche des unter analogen Bedingungen hergestellten Laminats 65 grd.

Beispiel 3

In einem 2,5 l Rührreaktor wird eine Mischung aus 260 g eines mit Methanol teilveretherten hydrophilen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 5 : 3,2, 600 g eines wasserunlöslichen Vorkondensats, das als Hauptkomponente 2,4-Bis(methoxymethylamino)-6-butoxymethyl-amino-1,3,5-triazin im Gemisch mit höhermolekularen Oligomeren enthält, und 40 g Polytetrafluorethylenpartikel (mittlerer Partikeldurchmesser 30 nm) bei 90°C aufgeschmolzen und homogenisiert.

Die erhaltene Schmelze wird innerhalb von 5 min in einem 2,5 l - Rührreaktor mit Hochgeschwindigkeitsdispergator (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), der 850 g Wasser und 17 g oxethylierten Oleylalkohol (80 Mol Ethylenoxid/Mol Oleylalkohol) bei 65°C enthält, dispergiert, und nach Abkühlung der Emulsion auf 35°C werden 2,9 g Ammoniumphosphat als latenter Härter und 8 g Phthalsäurediglycolester als saurer Härtungskatalysator zugesetzt.

Die mit einem Teilchengrössendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengrösse der Nanophase in der Dispersion beträgt 55 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 95 Mol%. Nach Trocknung der Dekorfolie im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,7 Masse% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 58 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 45 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 160°C 150 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 94 grd.

Wird im Vergleichsversuch ein mit Methanol teilverethertes hydrophiles Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 5 : 3,2, das 1 Masse%, bezogen auf das Vorkondensat, Ammoniumphosphat als latenten Härter enthält, auf die Dekorpapieroberfläche aufgetragen, so ergibt die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der

Melaminharzvorkondensate von 65 Mol%. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,7 Masse% ergibt sich ein Randwinkel von destilliertem Wasser an der Oberfläche des unter analogen Bedingungen hergestellten Laminats beträgt 58 grd.

Beispiel 4

In einem 2,5 l Rührreaktor wird eine Mischung aus 320 g eines mit Methanol teilveretherten hydrophilen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1, 650 g eines wasserunlöslichen Melaminharz-Vorkondensats, das als Hauptkomponente 2,4-Bis(dioctyloxymethyl-imino)-6-hydroxy-methylamino-1,3,5-triazin in Gemisch mit höhermolekularen Oligomeren enthält, und 35 g Hydroxypropyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (Molmasse 3000) bei 100°C aufgeschmolzen und homogenisiert.

Die erhaltene homogene Schmelze wird innerhalb von 8 min in einem 2,5 l - Rührreaktor mit Hochgeschwindigkeitsdispergator (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), der 810 g Wasser und 24 g eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymers (Ethylenoxidanteil 77 Gew.%) bei 50°C enthält, dispergiert, und nach Abkühlung der Emulsion auf 20°C werden 3 g Ammoniumperoxidisulfat als latenter Härter und 3,5 g p-Toluolsulfonsäure als saurer Härtungskatalysator zugesetzt.

Die mit einem Teilchengrössendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengrösse der Nanophase in der Dispersion beträgt 90 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 72 Mol%. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,9 Masse% besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 56 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 45 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 155°C 130 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 101 grd.

Wird im Vergleichsversuch ein mit Methanol teilverethertes hydrophiles Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1, das 1 Masse%, bezogen auf das Vorkondensat, Ammoniumperoxidisulfat als latenten Härter enthält, auf die Dekorpapieroberfläche aufgetragen, so ergibt die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 64 Mol%. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,7 Masse% ergibt sich ein Randwinkel von destilliertem Wasser an der Oberfläche des unter analogen Bedingungen hergestellten Laminats beträgt 57 grd.

Beispiel 5

In einem 2,5 l Rührreaktor werden 330 g eines mit Methanol teilveretherten hydrophilen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1, das 30 g Isobutanol enthält, als hydrophiles Melaminharzvorkondensat, unter Zusatz von 12,3 g Aminopropyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (Molmasse 3000, Amingehalt 1,1 Mol%) als Hydrophobierungsmittel, bei 108°C aufgeschmolzen und homogenisiert. In die dünnflüssige Schmelze werden innerhalb von 20 min bei 108°C 600 g eines wasserunlöslichen Melaminharz-Vorkondensats, das 2,4,6-Tris(methoxy-methylamino)-1,3,5-triazin als Hauptkomponente im Gemisch mit den entsprechenden höhermolekularen Oligomeren enthält, dosiert und homogenisiert.

Die erhaltene homogene Schmelze wird innerhalb von 15 min in einem 2,5 l - Rührreaktor mit Hochgeschwindigkeitsdispergator (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), der 990 g Wasser und 18 g einer 75:25 Dispergatormischung aus einem oxethylierten C₁₆-C₁₈-Alkoholgemisch (80 Mol Ethylenoxid/Mol Alkohol) und einem oxethylierten Natrium-pnonylphenolsulfat (Ethylenoxidanteil 23 Gew.%) bei 70°C enthält, dispergiert, und nach Abkühlung der Emulsion auf 35°C werden 100 g Butanol als Dispergierhilfsmittel, 1,2 g Methylammoniumphthalat als latenter Härter und 8 g Monostearylmaleat als saurer Härtungskatalysator, zugesetzt.

Die mit einem Teilchengrössendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengrösse der Nanophase in der Dispersion beträgt 50 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 98 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,9 Masse % besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 56 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 45 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 155°C 170 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 108 grd.

Wird im Vergleichsversuch das mit Methanol teilveretherte hydrophile Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/gebundenes Methanol 1 : 3 : 2,1) nach Zusatz von 1 Masse%, bezogen auf das Vorkondensat, Methylammoniumphthalat als latenter Härter auf die Dekorpapieroberfläche

aufgetragen, so ergibt die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 74 Mol%. Nach Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,9 Masse% und Laminierung mit Kraftpapier beträgt der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Oberfläche des unter analogen Bedingungen hergestellten Laminats 68 grd.

Beispiel 6

In einem 2,5 l Rührreaktor werden 360 g eines mit Methanol vollständig veretherten niedermolekularen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/Methanol = 1:3:3) unter Zusatz von 20 g oberflächenfluorierter hochdisperser Kieselsäure (mittlere Korngröße 12 nm) bei 105°C aufgeschmolzen und als Schmelze in 355 g Wasser, das auf 45°C erwärmt wurde und 6,5 g eines oxethylierten C₁₆-C₁₈ Alkoholgemisches (80 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol) als Dispergator enthält, mittels eines Hochgeschwindigkeitsdispergators (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), eingemischt. Nach Abkühlung auf 28°C werden zunächst 80 g einer 50%igen wässrigen Mischung eines Vorkondensates auf Basis eines Melamin-Formaldehyd-Tränkharzes (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd = 1:1,69) und schliesslich noch 1,15 g eines Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Dimethylsiloxan (Ethylenoxid-Anteil ca. 20 Gew.%; Molmasse ca. 950) zugefügt und homogen verteilt. Es entsteht eine lagerstabile dünnflüssige Mischung, die nach Zusatz von 2,5 g Maleinsäure als Tränkharz für Dekorpapier verwendet wird.

Die mit einem Teilchengrössendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengrösse der Nanophase in der Dispersion beträgt 120 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 99 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei

140°C auf eine Flüchte von 5,4 Masse % besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 48 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 48 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 150°C 180 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 98 grd.

Beispiel 7

Die Herstellung der Emulsion nach Beispiel 6 wird wiederholt. Es werden jedoch bei gleicher Ansatzgröße 3,5 g des Ethylenoxid-Dimethylsiloxan-Blockcopolymers zugefügt. Zu 400 g dieser Emulsion werden nun unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitsdispergators (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), 3,5 g Maleinsäuremono-nobutylether anstelle von Maleinsäure als Härter zugesetzt. 400g dieser Emulsion werden mit 800g einer 50%igen wässrigen Vorkondensatlösung auf Basis eines nichtveretherten Melamin-Formaldehyd-Tränkharzes (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd = 1:1,65) unter Verwendung eines einfachen Rührers vermischt und unmittelbar zum Imprägnieren eines Dekorpapiere (Flächenmasse 110g/m²) eingesetzt.

Die mit einem Teilchengrössendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengrösse der Nanophase in der Dispersion beträgt 125 nm.

Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 98 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,5 Masse % besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 51 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 48 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer

Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 150°C 180 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 96 grd.

Beispiel 8

Die Emulsion wurde analog Beispiel 6 hergestellt, jedoch wurde kein Polysiloxan-Blockcopolymer und Maleinsäure zugesetzt.

Zu 360 g des veretherten Harzes nach Beispiel 6 werden 90 g einer 1:1 Mischung aus einem imidisierten Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Molverhältnis Styren/MSA = 2:1; imidisiert mit einer Mischung aus 60 Mol% Dodecylamin und 40 Mol% Ethanolamin) und Dipropylenglykolmonobutylether zugesetzt und bei 110°C aufgeschmolzen. Danach gleiche Vorgehensweise wie in Beispiel 6. Die dünnflüssige stabile Emulsion wird anschließend mit 600 g einer 50%igen wässrigen Vorkondensatlösung auf Basis eines nichtveretherten Tränkharzes (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd = 1:1,65) unter Verwendung eines einfachen Rührers vermischt und unmittelbar zum Imprägnieren eines Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) eingesetzt. Die mit einem Teilchengrößendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengröße der Nanophase in der Dispersion beträgt 95 nm. Als Härtner wird Maleinsäuremonobutylether in einer Menge von 3 g (0,6 Masse% bezogen auf Gesamtharz-Feststoff) eingesetzt.

Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 97 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei 140°C auf eine Flüchte von 5,4 Masse % besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 50 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 48 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 150°C 180 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 94 grd.

Beispiel 9

In einem 2,5 l Rührreaktor werden 360 g eines mit Methanol vollständig veretherten niedermolekularen Melamin-Formaldehyd-Vorkondensates (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd/Methanol = 1:3:3) bei 110°C aufgeschmolzen und als Schmelze in 365 g Wasser, das auf 50°C erwärmt wurde und 6 g eines oxethylierten C₁₆-C₁₈ Alkoholgemesches (72 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol) als Dispergator enthält, mittels eines Hochgeschwindigkeitsdispergators (Ultra-Turrax, Fa. Janke&Kunkel, Staufen), eingemischt. Nach Abkühlung auf 25°C werden zunächst 70 g einer 50%igen wässrigen Mischung eines Vorkondensates auf Basis eines Melamin-Formaldehyd-Tränkharzes (Molverhältnis Melamin/Formaldehyd = 1:1,8) und schließlich noch 10 g einer wässrigen Dispersion von Polytetrafluorethylen-Nanopartikeln (Feststoffgehalt 60 Masse%, mittlerer Partikeldurchmesser 75 nm) zugefügt und homogen verteilt. Es entsteht eine lagerstabile dünnflüssige Mischung, die nach Zusatz von 3 g Maleinsäure als Tränkharz für Dekorpapier verwendet wird.

Die mit einem Teilchengrößendetektor (Zeta-Sizer) ermittelte mittlere Teilchengröße der Nanophase in der Dispersion beträgt 105 nm.

Zur Herstellung eines mit einer hydrophoben Oberfläche ausgerüsteten Dekorpapiers (Flächenmasse 80 g/m²) wird das Dekorpapier mittels einer Rakel mit der Kunststoffdispersion beschichtet. Die ATR-spektroskopische Untersuchung der Dekorpapieroberfläche ergibt einen Anteil der veretherten Hydroxygruppen der Melaminharzvorkondensate von 98 Mol%. Nach der Trocknung im Umluftofen bei 145°C auf eine Flüchte von 5,2 Masse % besitzt das Dekorpapier einen Harzanteil von 52 Masse%.

Nachfolgend wird eine Schicht des beschichteten Dekorpapiers mit 3 Lagen Kernpapier (Flächenmasse 180 g/m², Harzanteil 48 Masse% an Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat, Molverhältnis Melamin/Formaldehyd 1 : 1,65) in einer Collin-Laborpresse mit einem spezifischen Druck von 90 bar bei 155°C 200 s zusammengepresst.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Laminatoberfläche beträgt 106 grd.

Beispiel 10

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Extruders ZSK 30 mit Vakuum-entgasung, Profildüse 6 x 6 mm und Bandabzugseinrichtung, Temperaturprofil 90/140/185/210/200/165, wird mit 6,2 kg/Std. Holzmehl (Restfeuchte 7 Masse%, mittlerer Partikeldurchmesser 100 µm, Zusammensetzung 90 Masse% Fichte und 10 Masse% Tanne, pH-Wert 5,5 bei 100g/l in H₂O und 20°C) und mit 3,8 kg/Std. ein mit 0,2 Masse% Maleinsäureanhydrid modifiziertes Buten-Ethylen-Copolymer (Schmelzindex 0,85 g/10 min bei 190°C/5kg, mittlere Korngröße 0,08 mm) dosiert, aufgeschmolzen, homogenisiert, entgast und als Vierkantprofil ausgetragen. Vor Ablage auf die Bandabzugseinrichtung wird das Vierkantprofil durch einen Ringdüsensprühkopf geführt und mit der Kunststoffdispersion nach Beispiel 1 beschichtet.

Der Randwinkel von destilliertem Wasser an der Oberfläche des beschichteten Vier-kantprofils aus dem Holzpulver-Polyolefin-Blend beträgt 90 grd.

Patentansprüche

1. Kunststoffdispersionen zur Herstellung von mit hydrophoben Oberflächen ausgerüsteten hydrophilen Flächengebilden oder hydrophilen Formkörpern, **dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffdispersionen aus**
 - a) einer wässrigen Phase aus Lösungen von hydrophilen Melaminharzvorkondensaten und latenten Härtungskatalysatoren in Wasser oder in Mischungen aus Wasser und C₁-C₆-Alkoholen und
 - b) einer organischen Nanophase in Form von Nanotröpfchen und/oder Nanopartikeln aus 70 bis 99 Masse% wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensaten, die saure Härtungskatalysatoren und Hydrophobierungsmittel enthalten und
 - c) Dispergatoren in einer Konzentration von 1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate bestehen, wobei in den Kunststoffdispersionen das Verhältnis hydrophile Melaminharzvorkondensate zu wasserunlösliche veretherte Melaminharzvorkondensate 10:1 bis 1:10 und der Wassergehalt der Kunststoffdispersionen 8 bis 50 Masse% ist.
2. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass 0,1 bis 5 Masse% Pigmente und/oder 0,1 bis 5 Masse% Flammenschutzmittel, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate, enthalten sind.**
3. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharzvorkondensate in der wässrigen und in der organischen Phase auf Basis von Melamin und Formaldehyd sind.**
4. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Härtungskatalysatoren 0,05 bis 3 Masse%, bezogen auf die Melaminharzvorkondensate beträgt.**

5. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den hydrophilen Melaminharzvorkondensaten das Molverhältnis Aldehydkomponente Melaminkomponente 1,6 : 1 bis 4,5 : 1 und die Konzentration der hydrophilen Melaminharzvorkondensate in der wässrigen Phase 10 bis 50 Masse% ist.
6. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophilen Melaminharzvorkondensate partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten Melaminharzvorkondensate und/oder nicht veretherten Melaminharzvorkondensate sind und dass das Mischungsverhältnis in den Mischungen aus Wasser und C₁-C₆-Alkoholen 95 : 5 bis 5 : 95 beträgt.
7. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der nicht mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten Hydroxygruppen der partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten Melaminharzvorkondensate 5 bis 75 Mol%, bezogen auf die Summe von Hydroxygruppen und C₁-C₄-Alkoxygruppen in den partiell mit C₁-C₄-Alkoholen veretherten Melaminharzvorkondensaten, beträgt.
8. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Phase 1 bis 20 Masse, bezogen auf die hydrophilen Melaminharzvorkondensate, weitere wasserlösliche Polymere und/oder wasserlösliche mehrwertige Alkohole mit Molmassen von 62 bis 5000 enthält.
9. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensate mit C₁-C₄-Alkoholen, C₂-C₂₀-Diolen und/ oder Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 250 bis 5000 vollständig veretherte Melaminharzvorkondensate und/oder mit C₅-C₁₈-Alkoholen, C₂-C₂₀-Diolen und/oder Polyalkylenoxiden mit Molmassen von 250 bis 5000 partiell veretherte Melaminharzvorkondensate sind.

10. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in den wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensaten das Molverhältnis Aldehydkomponente / Melaminkomponente 3 : 1 bis 6 : 1 ist und dass der mittlere Durchmesser der Nanotröpfchen oder Nanopartikel 50 bis 300 nm beträgt.
11. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die organische Nanophase 0,1 bis 2 Masse%, Stabilisatoren, 1 bis 20 Masse% wasserunlösliche mehrwertige Alkohole mit Molmassen von 134 bis 5000 und/oder 1 bis 30 Masse% Schichtsilikate, jeweils bezogen auf die wasserunlöslichen veretherten Melaminharzvorkondensate, enthält.
12. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydrophobierungsmittel organische Siliciumverbindungen vom Typ Organosilanole, Organosiloxane, Organosilane, Organoaminosilane, Aminoendgruppen- oder Hydroxyendgruppenterminierte Polyorganosiloxane; oberflächen-fluorierte SiO₂-Nanopartikeln, Polytetrafluorethylen-Nanopartikel und/oder Imidgruppen enthaltende Copolymeren von ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden sind.
13. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Dispergatoren nichtionogene Dispergatoren oder Mischungen aus 50 bis 99 Masse% nichtionogenen und 1 bis 50 Masse% anionischen Dispergatoren eingesetzt werden.
14. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergatoren veretherte Melaminharzoligomere mit Molmassen von 2000 bis 30000 eingesetzt werden.
15. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die veretherten Melaminharzoligomere mit Polyethylenglykolen mit Molmassen von

1000 bis 8000 und/oder C1-C12 monoalkylierter Polyethylenglykolen mit Molmassen von 1000 bis 8500 und C1-C10 Alkoholen veretherete Melaminharzoligomere sind.

16. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Polyethylenglykol / C1-C10-Alkohol 1 : 10 bis 2 : 1 und das Molverhältnis Melamin / Formaldehyd / Veretherungskohol 1 : 2,8 : 2, 5 bis 1 : 4,5 : 3, 5 beträgt.
17. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophilen Flächengebilde Laminate, Schichtpressstoffe oder flächige Trägermaterialien auf Basis von Cellulose, bevorzugt Papier, Holz, und/oder polaren Kunststoffen vom Typ Polyamid, Polyester, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol, sind.
18. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophilen Formkörper Holzerzeugnisse, durch thermoplastische Verarbeitung von polaren Kunststoffen vom Typ Polyamid, Polyester, Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol oder durch Verarbeitung von Blends aus 55 bis 90 Masse% Holz und 45 bis 10 Masse% thermoplastischen und/oder duroplastischen Kunststoffen hergestellte Halbzeuge oder Formstoffe sind.
19. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die in der wässrigen Phase enthaltenen latenten Härtungskatalysatoren Ammoniumsalze, bevorzugt Ammoniumperoxidisulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und/oder Ammoniumrhodanid; C₁-C₄-Alkylammoniumsalze von Carbonsäuren, bevorzugt Methylammoniumphthalat, Methylammoniummaleinat und/oder das Methylaminsalz der Naphthalinsulfonsäure, und/oder Ester der Phosphorsäure, phosphorigen Säure, Oxalsäure und/oder Phthalsäure, bevorzugt Diethylphosphat, Oxalsäuredimethylester und/oder Phthalsäuredimethylester sind.

20. Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als saure Härtungskatalysatoren in den wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten

- bei einem Molverhältnis Aldehydkomponente/Melaminkomponente bis 4 : 1 blockierte Sulfonsäuren, aliphatische C₄-C₁₈-Carbonsäuren, Alkalosalze oder Am-moniumsalze der Phosphorsäure, C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren, Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren, Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren, Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, (Meth)acrylsäure-Copolyere und/oder Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder
- bei einem Molverhältnis über 4 : 1 starke Säuren, bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Dinonylnaphthalinsulfonsäure und/oder Dinonylnaphthalindisulfonsäure,

eingesetzt werden.

21. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die nichtionogenen Dispergatoren Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, mit C₈-C₁₈-Alkoholen monoveretherte Poly(C₂-C₄-alkylen)oxide, Ester mehrwertiger Alkohole mit C₈-C₁₈-Carbonsäuren, C₂-C₄-Alkylenoxidaddukte an C₈-C₁₈-Fettalkohole und/oder Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine, C₈-C₂₀-Vinylaromaten, C₄-C₂₁-Acrylsäureester und/oder C₅-C₂₂-Methacrylsäureester, die mit Aminogruppen-terminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden imidisiert wurden, sind.

22. Kunststoffdispersionen nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Dispergatoren Alkalosalze von (Meth)acrylsäure-Copolymeren, Salze von oxethylierten C₆-C₁₈-Alkylphenol-Sulfaten und/oder Alkali- und/oder Ammoniumsalze von C₈-C₁₈-Carbonsäuren und/oder C₈-C₁₈-Alkylsulfonaten sind.**

23. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass sie nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem**

- in der ersten Verfahrensstufe Gemische aus hydrophilen Melaminharzvorkondensaten, wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensaten und Hydrophobierungsmitteln als hochviskose Flüssigkeiten oder Schmelzen bei 50 bis 130°C und Verweilzeiten von 2 bis 15 min homogenisiert werden, und
- in der zweiten Verfahrensstufe die Mischungen bei hohen Schergeschwindigkeiten und Verweilzeiten von 3 min bis 15 min in 8,7 bis 100 Masse%, bezogen auf die Summe der Melaminharzvorkondensate, Wasser, das 0,5 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe der Melaminharzvorkondensate, Dispergatoren enthält, eingetragen werden und die Dispersionen unter weiterem Rühren bei niedrigen Schergeschwindigkeiten auf Raumtemperatur abgekühlt werden, wobei nach der Abkühlung auf Raumtemperatur latente Härter und saure Härtungskatalysatoren zugesetzt werden.

24. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdispersionen nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser in der zweiten Verfahrensstufe 1 bis 25 Masse%, bezogen auf die Gesamtmasse der Melaminharzvorkondensate, C₃-C₆-Alkohole als Dispergierhilfsmittel und/oder wasserlösliche Polymere und/oder wasserlösliche mehrwertige Alkohole enthält und auf Temperaturen bis 90 °C temperiert ist und dass nach der Abkühlung auf Raumtemperatur Pigmente und/oder Flammenschutzmittel zugesetzt werden.**

25. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass sie nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem**

- in der ersten Verfahrensstufe wasserunlösliche Melaminharzvorkondensate als hochviskose Flüssigkeiten oder Schmelzen bei 50 bis 130°C bei hohen Schergeschwindigkeiten und Verweilzeiten von 3 min bis 15 min in 8,7 bis 100 Masse%, bezogen auf die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate, Wasser, das 0,5 bis 10 Masse%, bezogen auf die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate, Dispergatoren enthält, eingetragen werden und die Dispersionen unter weiterem Rühren bei niedrigen Schergeschwindigkeiten auf Raumtemperatur abgekühlt werden und
- in der zweiten Verfahrensstufe zur wässrigen Dispersion der wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate hydrophile Melaminharzvorkondensate als Lösungen zugesetzt und homogenisiert werden, wobei den wässrigen Lösungen latente Härter und saure Härtungskatalysatoren zugesetzt werden.

26. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdispersionen nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate in der ersten Verfahrensstufe und/oder die wässrigen Lösungen der zweiten Verfahrensstufe bis zu 30 Masse% Hydrophobierungsmittel enthalten und das Wasser in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 25 Masse%, bezogen auf die wasserunlöslichen Melaminharzvorkondensate, C₃-C₆-Alkohole als Dispergierhilfsmittel und/oder wasserlösliche Polymere und/oder wasserlösliche mehrwertige Alkohole enthält und auf Temperaturen bis 90 °C temperiert ist und dass den wässrigen Lösungen der zweiten Verfahrensstufe Pigmente und/oder Flammenschutzmittel zugesetzt werden.**

27. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffdispersionen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass sie nach einem Mehrstufenverfahren hergestellt werden, bei dem**

- in der ersten Verfahrensstufe mit C1-C10-Alkoholen veretherte Melaminharze in Gegenwart oder in Abwesenheit von sauren Härtungskatalysatoren mit Polyethylenglykolen mit Molmassen von 500 bis 8000 bei Temperaturen von 50 bis 165 °C zu veretherten Melaminharzoligomeren umgesetzt werden und
- in der zweiten Verfahrensstufe bei Temperaturen von 60 bis 200°C Mischungen aus 15 bis 40 Masse% veretherten Melaminharzoligomeren und 85 bis 60 Masse% mit C1-C10-Alkoholen veretherten Melaminharzen mit Molekulargewichten von 300 bis 800 bei hohem Schergefälle in Wasser, das auf 20 bis 80°C vortemperiert ist, eingetragen werden, wobei 0 bis 8 Masse% Hydrophobierungsmittel in der zweiten Verfahrensstufe der Schmelze aus veretherten Melaminharzoligomeren und mit C1-C10-Alkoholen veretherten Melaminharzen und/oder der wässrigen Phase zugesetzt werden, worauf
- in der dritten Verfahrensstufe 10 bis 40 Masse% hydrophile Melaminharzvorkondensate in Form einer 30 bis 70% igen wässrigen Lösung mit 90 bis 60 Gew% der Mischung aus Melaminharzoligomeren und veretherten Melaminharzen der zweiten Verfahrensstufe gemischt werden.

28. Mit hydrophoben Oberflächen ausgerüstete hydrophile Flächengebilde oder hydrophile Formkörper, hergestellt unter Verwendung von Kunststoffdispersionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22.

29. Mit hydrophoben Oberflächen ausgerüstete hydrophile Flächengebilde oder hydrophile Formkörper nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der hydrophoben Oberflächen 1 bis 40 µm beträgt.**

30. Mit hydrophoben Oberflächen ausgerüstete hydrophile Flächengebilde oder hydrophile Formkörper nach Anspruch 28 oder 29, **dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffdispersionen auf die hydrophilen Flächengebilde, ausgenommen Lamine, oder hydrophilen Formkörper zur Herstellung der hydrophoben Oberflächen nach Vorwärmung der hydrophilen Flächengebilde**

oder hydrophilen Formkörper auf 50 bis 95°C durch Aufsprühen aufgebracht, und die mit den Kunststoffdispersionen imprägnierten Flächengebilde oder Formkörper bei 100 bis 145°C getrocknet und ausgehärtet werden.

31. Verwendung von Kunststoffdispersion-beschichteten Flächengebildeten oder Formkörpern nach einem oder mehreren der Ansprüche 28 bis 30 für Anwendungen im Bauwesen, insbesondere als Fassadenelemente, sowie im Sport- und Freizeitsektor, bei denen eine verbesserte Bewitterungsresistenz und Verklebbarkeit gefordert werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 03/14452

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C08G12/00	C08G12/26	C08G12/30	C08G12/32	C08G12/40
	C08G12/42	C08K5/3492	D06M15/00	D21H17/51	

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K D06M D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/00429 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ; BUCKA HARTMUT (AT); MUELLER UWE (AT); RAETZSCH) 3 January 2002 (2002-01-03) page 1, line 1 – page 5, line 16; claims 1–15; examples 1,2	1–31
A	EP 1 247 837 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 9 October 2002 (2002-10-09) paragraph ‘0001! – paragraph ‘0007!; claims 1–11	1–31
A	WO 02/48261 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ; JOCHAM DANIEL (AT); DICKE RENE (AT); RAETZSCH) 20 June 2002 (2002-06-20) page 1, line 2 – page 4, line 20 page 7, line 17 – page 9, line 3 page 12, line 17 – page 13, line 17; claims 1–8; examples 1–3	1–31

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2004

Date of mailing of the international search report

21/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kiebooms, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP 03/14452

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0200429	A	03-01-2002	DE	10030563 A1	10-01-2002
			AU	7746601 A	08-01-2002
			WO	0200429 A1	03-01-2002
			DE	10192820 D2	22-05-2003
			EP	1294561 A1	26-03-2003
EP 1247837	A	09-10-2002	DE	10117544 A1	17-10-2002
			EP	1247837 A2	09-10-2002
WO 0248261	A	20-06-2002	AT	410211 B	25-03-2003
			AT	20882000 A	15-07-2002
			CA	2436320 A1	20-06-2002
			CZ	20031648 A3	15-10-2003
			EE	200300288 A	15-10-2003
			WO	0248261 A2	20-06-2002
			EP	1341846 A2	10-09-2003
			HU	0302266 A2	28-10-2003
			NO	20032713 A	23-07-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Rechbericht

PCT/EP 03/14452

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7 C08G12/00 C08G12/26 C08G12/30 C08G12/32 C08G12/40 C08G12/42 C08K5/3492 D06M15/00 D21H17/51					
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C08K D06M D21H					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
A	WO 02/00429 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ; BUCKA HARTMUT (AT); MUELLER UWE (AT); RAETZSCH) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 1, Zeile 1 – Seite 5, Zeile 16; Ansprüche 1-15; Beispiele 1,2	1-31			
A	EP 1 247 837 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 9. Oktober 2002 (2002-10-09) Absatz '0001! – Absatz '0007!; Ansprüche 1-11	1-31			
A	WO 02/48261 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH ; JOCHAM DANIEL (AT); DICKE RENE (AT); RAETZSCH) 20. Juni 2002 (2002-06-20) Seite 1, Zeile 2 – Seite 4, Zeile 20 Seite 7, Zeile 17 – Seite 9, Zeile 3 Seite 12, Zeile 17 – Seite 13, Zeile 17; Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3	1-31			
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
<p>^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschellen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussetzung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 					
<p style="text-align: center;">"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p style="text-align: center;">"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p style="text-align: center;">"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p style="text-align: center;">"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>					
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche			Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts		
14. April 2004			21/04/2004		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde			Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016			Kiebooms, R		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur zentralen Patentfamilie gehören

Internationale Anmeldenummer
PCT/EP 03/14452

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0200429	A	03-01-2002	DE	10030563 A1		10-01-2002
			AU	7746601 A		08-01-2002
			WO	0200429 A1		03-01-2002
			DE	10192820 D2		22-05-2003
			EP	1294561 A1		26-03-2003
EP 1247837	A	09-10-2002	DE	10117544 A1		17-10-2002
			EP	1247837 A2		09-10-2002
WO 0248261	A	20-06-2002	AT	410211 B		25-03-2003
			AT	20882000 A		15-07-2002
			CA	2436320 A1		20-06-2002
			CZ	20031648 A3		15-10-2003
			EE	200300288 A		15-10-2003
			WO	0248261 A2		20-06-2002
			EP	1341846 A2		10-09-2003
			HU	0302266 A2		28-10-2003
			NO	20032713 A		23-07-2003